

File 351:Derwent WPI 1963-2004/UD,UM &UP=200443  
(c) 2004 Thomson Derwent  
**\*File 351: For more current information, include File 331 in your search.**  
Enter HELP NEWS 331 for details.

S1 1 PN=JP 59148002

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004237205

WPI Acc No: 1985-064083/\*198511\*

Zirconium oxide compsn. for vacuum plating and sputtering - contains yttrium oxide and titanium oxide

Patent Assignee: SHIN NIPPON KINZOKU KAGAKU (KINZ )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59148002	A	19840824	JP 8322031	A	19830215	198511 B
JP 86051282	B	19861108				198649

Priority Applications (No Type Date): JP 8322031 A 19830215

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59148002	A	4		

Abstract (Basic): JP 59148002 A

Compsn. consists of zirconium oxide, yttrium oxide 0.5-50 wt. % and titanium oxide 0.5-160 wt. % (based on zirconium oxide).

Prodn. of optical thin film comprises using the above compsn. as the evaporating source or sputtering source, and forming a thin film on the surface of a base matter by vacuum evapn. or sputtering.

USE/ADVANTAGE - High refractive index optical thin film for multilayer anti-reflection film of very excellent characteristics can be obtd. Optical non-uniformity of previous zirconium oxide film can be reduced and optical thin film of higher hardness than previous zirconium oxide film be obtd. Compsn. is usually used in the form of sintered matter. Base matter is e.q. glass plate, lens, etc. In examples, amts. of Yt oxide and Ti oxide used were (1) both 8 wt. % and (2) 18 wt. % and 30 wt. % respectively, based on Zr oxide.

Derwent Class: L01; P81

International Patent Class (Additional): C01G-025/00; C03C-017/24;  
C23C-014/08; G02B-001/10

⑯ 日本国特許庁 (JP)                    ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A)                    昭59—148002

⑩ Int. Cl. <sup>3</sup> G 02 B 1/10 C 01 G 25/00 C 03 C 17/245	識別記号 厅内整理番号 8106—2H 7202—4G 8017—4G	⑬ 公開 昭和59年(1984)8月24日 発明の数 2 審査請求 有
---	---	---

(全 4 頁)

⑩ 蒸着およびスパッタ用酸化ジルコニウム組成物およびそれを用いる光学用薄膜の製造方法

京都市右京区梅津中村町37—9

⑫ 発明者 柴田健

神戸市東灘区岡本6丁目5番17  
—307号

⑪ 特願 昭58—22031

⑫ 出願人 工業技術院長

⑪ 出願 昭58(1983)2月15日

⑫ 復代理人 弁理士 小川信一 外2名

⑫ 発明者 勝部倭子

⑪ 出願人 新日本金属化学株式会社

池田市畠1丁目7番9号

京都市右京区梅津中倉町拾壹番  
地の壱

⑫ 発明者 勝部能之

⑫ 代理人 弁理士 小川信一 外2名

池田市畠1丁目7番9号

⑫ 発明者 平沢一男

### 明細書

#### 1. 発明の名称

蒸着およびスパッタ用酸化ジルコニウム組成物およびそれを用いる光学用薄膜の製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

1. 酸化ジルコニウムと、この0.5～50重量%の酸化イットリウムおよび0.5～160重量%の酸化チタンとからなることを特徴とする蒸着およびスパッタ用酸化ジルコニウム組成物。

2. 酸化ジルコニウムと、この0.5～50重量%の酸化イットリウムおよび0.5～160重量%の酸化チタンとからなる組成物を蒸発源またはスパッタ源に用い、真空蒸発またはスパッタにより基体の表面に薄膜を形成させることを特徴とする光学用薄膜の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は蒸着およびスパッタ用酸化ジルコニウム組成物およびそれを用いる光学用薄膜の製造方法に関する。

従来、酸化ジルコニウムは多層反射防止膜を

どの光学多層膜の主要な膜構成用物質として用いられてきた。

すなわち、ガラスなど、 $n = 1.4 \sim 1.8$ 程度の屈折率を有する基板の多層反射防止用膜としては、2.0前後の屈折率を有する高屈折率の膜が必要であり、かかる膜を蒸着またはスパッタにより製造するための出発材料としては、酸化ジルコニウムが唯一の好適な物質であつた。

しかしながら、酸化ジルコニウムの蒸着膜は、その膜厚方向の屈折率が、基板側から表面側に近づくにつれて漸次減少するという光学的不均質性を現わし、この現象が多層反射防止膜において、その効果を阻害するという大きな欠点があつた。

かかる光学的不均質性の発生は、膜が厚くなるにつれて結晶化が進み、表面近くで結晶粒が大きくなると同時に膜密度が粗となつて、膜の基板近くよりも表面近くの $n$ が低下するためであると考えられている。

そこでこれを改善することを目的として、出

発材料中に酸化ジルコニウムよりも高屈折率の物質を若干混入し、両者の蒸気圧差などを利用して蒸着が進むにつれて高屈折率材料の混入度を多くすること、あるいは酸化ジルコニウム蒸着膜の結晶性を低下させることができた。

そして混入物質について種々検討の結果、総体的效果として、酸化チタンの混入が酸化ジルコニウム蒸着膜の光学的不均質性の減少にかなり良い結果を与えることが認められ、既に一部において実用化されている。

しかしながら、酸化チタンの添加によつて、一方では種々の欠点が現われることが明らかになつた。

すなわち、酸化ジルコニウム膜の屈折率が酸化チタン未添加のそれよりも大きくなつてしまふこと、および酸化チタン添加酸化ジルコニウム膜の強度が、酸化チタン未添加のそれよりも低下することなどである。

そこで本発明はかかる従来の欠点を解消すべくなされたものであり、酸化ジルコニウムに酸

化イットリウムと酸化チタンを同時に混入することにより従来の酸化ジルコニウム膜に表われる光学的不均質性を抑制し、かつ従来の酸化ジルコニウム膜よりも更に高硬度とすることができ、極めて優れた特性の多層反射防止膜用の高屈折率光学膜を得ることができるなどの特長を有するものである。

すなわち本発明の蒸着およびスパッタ用酸化ジルコニウム組成物は、酸化ジルコニウムと、この0.5～50重量%の酸化イットリウムおよび0.5～160重量%の酸化チタンとからなることを特徴とするものである。

また本発明の光学用薄膜の製造方法は、酸化ジルコニウムと、この0.5～50重量%の酸化イットリウムおよび0.5～160重量%の酸化チタンからなる組成物を蒸発源またはスパッタ源に用い、真空蒸発またはスパッタにより基体の表面に薄膜を形成させることを特徴とするものである。

本発明の蒸着およびスパッタ用酸化ジルコニ

ウム組成物において、酸化イットリウムは膜の結晶形を安定させ、かつ酸化チタンを添加したことによる膜の屈折率の増加を減少させるなどの効果があり、その混入量は酸化ジルコニウムの0.5～50重量%である。

混入量が0.5重量%に満たないと、得られる膜の結晶の安定化と屈折率低下の効果をほとんどあらわさなくなり、また50重量%を越えると、得られる膜の屈折率低下が多すぎ、かえつて化学的不安定性を招く恐れを生ずるので好ましくない。

酸化チタンは蒸着膜の屈折率を高くするなどの効果があり、その混入量は酸化ジルコニウムの0.5～160重量%である。

この混入量が0.5重量%に満たないと、得られる膜が不均質を大きくあらわすようになり、また160重量%を越えると可視光域での吸収が大きくなる傾向があるので好ましくない。

なお、酸化ジルコニウムに酸化イットリウムを含有させただけでは、光学的不均質性は若干

改善されるものの、改善効果が不十分で、かつ形成された膜の強度も酸化イットリウム無添加の場合よりも逆に小さくなり、また膜の屈折率も酸化イットリウム無添加の酸化ジルコニウム膜よりも低下する。

本発明の酸化ジルコニウム組成物は、上述した所定量の酸化ジルコニウム、酸化イットリウムおよび酸化チタンを、通常では焼結して用いられる。

次に本発明の光学用薄膜の製造方法においては、上述した酸化ジルコニウム組成物を蒸発源またはスパッタ源に用い、真空蒸発またはスパッタにより基体の表面に薄膜を形成させることにより行なわれる。ここで基体は、その形状が特に限定されるものではなく、たとえばガラス板、レンズなどをあげることができる。

この製造方法により得られた光学用薄膜は酸化ジルコニウムと、この0.5～50重量%の酸化イットリウムと、0.5～160重量%の酸化チタンを含有するので、従来の酸化ジルコニウム單

独膜のように基板側から表面側に近づくにつれて屈折率が減少するというような光学的不均質性を生ずることがない。また、酸化チタンのみを添加した酸化ジルコニウム膜にあらわれる屈折率の増加を低減することができる。

更に、基板に対する膜の付着力および膜の硬度を、酸化ジルコニウム単独の膜、酸化チタンのみを添加した酸化ジルコニウム膜、および酸化イットリウムのみを添加した酸化ジルコニウム膜に比較してより高めることができる。

加えて、本発明の酸化ジルコニウム組成物は、酸化イットリウム混入量を0.5～50重量%の範囲内で、および酸化チタン混入量を0.5～160重量%の範囲内で調節することによつて、得られる光学用薄膜の屈折率を変化させることができること。

そこで、多層反射防止膜の製作において、基板となるガラスの屈折率が、たとえば1.5～1.8に変化するに対応して酸化ジルコニウム膜の屈折率が所望の最適値になるように調節すること

屈折率を分光反射率曲線の極大値から求めると、可視域の中心付近(波長520 nm)で $n$ は2.09となり、吸收も不均質性も認められなかつた。

また基板に対する付着力および膜の硬度も、酸化ジルコニウム単独膜、酸化チタン添加酸化ジルコニウム膜、および酸化イットリウム添加酸化ジルコニウム膜よりも大きかつた。

#### 実施例2

酸化ジルコニウム粉末に酸化イットリウム粉末と酸化チタン粉末を重量比で夫々、18%と30%添加し、実施例1と同様な方法でペレットを得た。

このペレットを用いて実施例1と同様にして蒸着を行なつたところ、同様に付着力と膜強度の大きい、かつ吸收も屈折率の不均質性もない良好な膜が得られた。

一方、この膜の屈折率は2.19で、酸化イットリウムよりも酸化チタンの添加量が多いので実施例1の屈折率よりも大きかつた。

そしてこの膜が多層反射防止膜用の高屈折率

ができる。

したがつて本発明の酸化ジルコニウム組成物によれば、極めて優れた特性の多層反射防止膜用の高屈折率光学用薄膜を得ることができる。

以下、本発明を実施例にもとづき詳述する。

#### 実施例1

酸化ジルコニウム粉末に、酸化イットリウム粉末と酸化チタン粉末を重量比で夫々8%添加し、十分混合した後に、約300 kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形し、次いで約1300°Cで2時間焼成して直径18 mm、厚さ7 mmの円板状のペレットを得た。

このペレットを2 kWの電磁偏向型電子ビーム蒸発源のルツボ中に入れて、真空度 $1.5 \times 10^{-5}$  Torrまで排気した後、蒸発源直上25 cmにおき、350°Cに加熱したガラス基板(ガラスの屈折率 $n = 1.51$ )面上に電子ビーム加熱によつて12 nm/minの蒸着速度で蒸着させ、光学的膜厚 $nd$ ( $n$ =屈折率、 $d$ =膜厚)が $\lambda/4$ および $\lambda/2$ ( $\lambda = 520$  nm)となるまで蒸着を続けた。

ガラス基板面上に蒸着された蒸着膜は、その

膜として良好な特性を有していた。

更に同一組成物を用いて、繰り返し蒸着を行なつたが、得られた膜の光学的特性、付着力および強度などの諸特性はいづれも安定しており、優れた再現性が得られた。

#### 実施例3

酸化ジルコニウム粉末に酸化イットリウム粉末と酸化チタン粉末を重量比で夫々8%添加し、十分混合した後にホットプレス板を用いて温度1700°C、圧力150 kg/cm<sup>2</sup>で直径17 cm、厚さ1 cmの円板体を製造した。

この円板体をターゲットとして高周波二極平板型スパッタ装置に取り付け、電極間隔を8 cmとして、その対向電極面においてガラス板に、 $5 \times 10^{-5}$  TorrのArガス圧下でターゲット電圧を2 KV、基板温度を300～400°Cとして15分間のプレスパッタを行ない、次いでシャッターを開いて $nd$ が $\lambda/4$ および $\lambda/2$ になるまでスパッタを行なつた。

この結果、実施例1および2と同様に、優れ

た光学特性と膜強度を有する酸化ジルコニウム  
膜が得られた。

工業技術院長の復代理人

新日本金属化学株式会社の代理人

弁理士 小川信一

野口賢照

齋下和彦